

## Лекція за темою «Швидкість хімічних реакцій та хімічна рівновага. Каталіз»

*Хімічні перетворення супроводжуються перебудовою електронних структур частинок реагуючих речовин (атомів, молекул, іонів тощо) і утворенням нових частинок з новими електронними структурами та властивостями. Відповідно швидкість хімічної реакції та механізм її перебігання залежать від міцності хімічного зв'язку в існуючих частинках. Чим легше руйнуються ці зв'язки, тим більшою буде швидкість реакції.*

Розділ хімії, який вивчає швидкість та механізм хімічних перетворень, називають **хімічною кінетикою**. Основна задача хімічної кінетики — управління хімічним процесом з метою досягнення максимальної швидкості реакції та максимального виходу продукту реакції.

Реакції можуть бути гомогенними та гетерогенними. У **гомогенних** вихідні речовини та продукти реакції знаходяться в однаковому агрегатному стані (в одній фазі). Це реакції між газами або між розчинами. Реакції між речовинами, які знаходяться в різних агрегатних станах або в різних фазах, називають **гетерогенними**.

*Хімічна взаємодія у випадку гомогенної реакції відбувається у всьому об'ємі реагуючої суміші; гетерогенна реакція відбувається лише на межі розподілу фаз. Перебіг гомогенних і гетерогенних реакцій у багатьох випадках різний. Тому говорять про кінетику гомогенних і гетерогенних реакцій.*

### Швидкість хімічної реакції

**Швидкістю хімічної реакції** називають число елементарних актів реакції, які відбуваються за одиницю часу в одиниці об'єму (у випадку гомогенної реакції) або на одиниці поверхні розподілу фаз (у випадку гетерогенної реакції).

**Кількісно швидкість реакції** звичайно характеризують зміною концентрації реагуючої речовини за одиницю часу. При цьому концентрацію ( $C$ ) виражають числом молей речовини в одному літрі, а час ( $\tau$ ) — в секундах. Для обчислення швидкості хімічної реакції досить знати зміну концентрації однієї з речовин за одиницю часу, оскільки концентрації інших речовин визначають за стехіометричними коефіцієнтами рівняння реакції. Не має значення, концентрацію якої з речовин розглядати, слід лише враховувати, що концентрації вихідних речовин внаслідок реакції будуть зменшуватися, а продуктів — зростати.

Швидкість даної хімічної реакції за незмінних зовнішніх умов з часом змінюється. В міру того як витрачаються вихідні речовини, швидкість процесу зменшується (рис.).

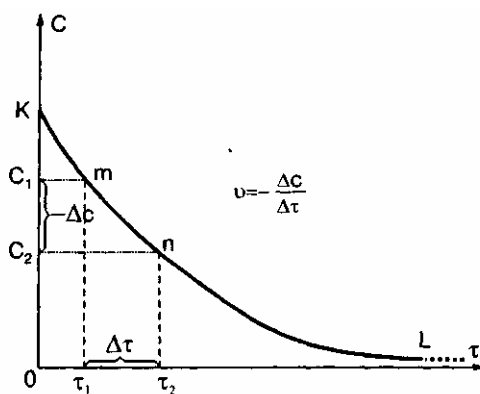


Рис. Зміна концентрації речовини за час її хімічного перетворення

Тому числові значення швидкості реакції будуть різними в залежності від того, за який проміжок часу розглядають зміну концентрацій. Якщо за проміжок часу  $\tau_2 - \tau_1$  концентрація однієї з реагуючих речовин змінилася від початкової  $C_1$  до кінцевої  $C_2$ , то визначають середню швидкість реакції  $\bar{V}_{\text{ср}}$  за даний проміжок часу:

$$\bar{V}_{\text{ср}} = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1}.$$

Якщо віднести зміну концентрації до нескінченно малого проміжку часу, то можна визначити миттєву швидкість реакції  $V$  на даний момент як похідну від концентрації за часом:

$$V = \pm \frac{dC}{dt}.$$

У хімічній кінетиці розглядають лише дійсну швидкість.

Відношення  $(C_2 - C_1)/(\tau_2 - \tau_1)$  та похідна  $dC/d\tau$  можуть бути як додатними, так і від'ємними. Якщо  $C_1$  — концентрація однієї з вихідних речовин, то  $C_2 < C_1$ , та  $dC/d\tau < 0$ . Тому для того, щоб швидкість мала додатне значення, праву частину з рівнянь середньої та миттєвої швидкостей необхідно брати із знаком мінус.

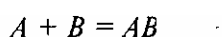
Зміну швидкості процесу можна спостерігати за зміною будь-якої властивості системи: якщо одна з вихідних або одержаних речовин газ — за зміною об'єму або тиску в закритій посудині при сталій температурі. Інколи можна спостерігати за появою осаду, зміною забарвлення, електропровідності.

Швидкість хімічної реакції залежить від ряду факторів: природи реагуючих речовин, концентрації, температури, поверхні дотику (для гетерогенних реакцій), наявності каталізаторів, освітлення для фотохімічних реакцій.

### Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин

Необхідною умовою можливості взаємодії між двома частинками (атомами, молекулами, іонами), є їх взаємне зіткнення, тобто зближення до такої відстані, на якій електрони та атоми однієї частинки потрапляють у сферу дії електричних полів іншої частинки. Тому швидкість гомогенних реакцій залежить від числа зіткнень частинок за одиницю часу. Число таких зіткнень збільшується пропорційно збільшенню частинок речовини, що містяться в одиниці об'єму, тобто залежить від їх концентрації.

На основі експериментальних даних Гульдбергом і Вааге (1864—1867) сформульований основний закон хімічної кінетики — закон діяння мас. **Швидкість хімічної реакції при постійній температурі прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у степені стехіометричних коефіцієнтів у рівнянні реакції.** Згідно з цим законом швидкість реакції:

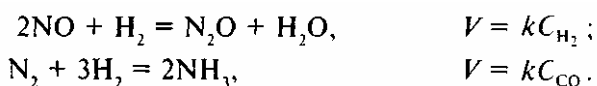


виражається співвідношенням:

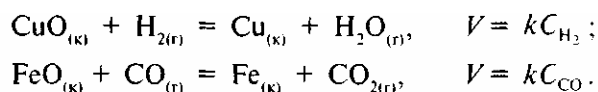
$$V = kC_A C_B,$$

де  $C_A$  та  $C_B$  — концентрації речовин А та В, моль/л;  $k$  — коефіцієнт пропорційності, для кожної реакції при постійній температурі він є сталою величиною, яку називають константою швидкості реакції.

Величина  $k$  чисельно дорівнює швидкості реакції за умов, коли концентрації реагуючих речовин чи їх добуток дорівнюють одиниці. *Константа швидкості залежить від природи реагуючих речовин і температури. Чим більша константа швидкості, тим більша швидкість перебігу реакції. Математичний вираз швидкості реакції відновлення оксиду азоту(II) воднем і реакції утворення аміаку має вигляд:*

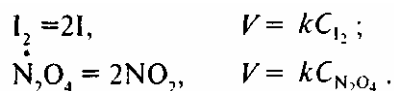


Закон діючих мас для гетерогенних реакцій не враховує концентрації твердої речовини, тому що інтенсивність взаємодії обумовлена величиною площі поверхні стикання. Концентрація твердої речовини є сталою величиною, яка входить у величину константи швидкості.

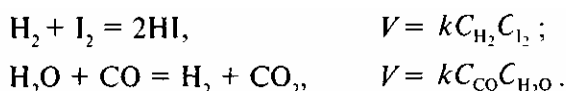


## Молекулярність та порядок реакцій

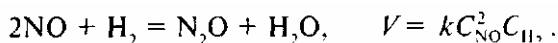
Кінетична класифікація хімічних реакцій здійснюється за ознакою молекулярності або за ознакою порядку реакції. Молекулярність реакції визначають числом молекул, які приймають участь в елементарному акті хімічної взаємодії. За молекулярністю реакції поділяють на одномолекулярні (мономолекулярні), двомолекулярні (бімолекулярні) і тримолекулярні. Прикладом одномолекулярних реакцій є реакції розкладу:



До двомолекулярних реакцій належать такі, в яких взаємодія відбувається між двома молекулами різних речовин. Наприклад:



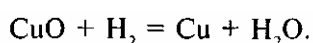
Якщо для хімічної взаємодії водночас необхідно зіткнення трьох молекул, то такі реакції належать до тримолекулярних:



Оскільки одночасне зіткнення навіть трьох молекул малоімовірне, то реакції, в яких приймають участь більше трьох молекул, практично невідомі, а взагалі таку реакцію слід розглядати як ряд послідовних стадій.

**Порядок реакції** визначають сумою показників степенів концентрацій у математичному виразі закону діяння мас. У зв'язку з цим реакції поділяють на реакції першого, другого та третього порядку. Так, наведені реакції розкладу  $I_2$  та  $N_2O_4$  належать до реакцій першого порядку, взаємодія водню з йодом та оксиду вуглецю(II) з водою — другого, відновлення оксиду азоту (II) воднем — третього. Реакцій більш високого порядку не існує.

Молекулярність та порядок реакцій можуть не співпадати. Наприклад, реакція відновлення оксиду міді(II) воднем є бімолекулярною реакцією першого порядку:



Вона характеризується кінетичним рівнянням реакції першого порядку:

$$V = kC_{H_2}.$$

## Вплив температури на швидкість реакції

Швидкість хімічних реакцій у більшості випадків зростає з підвищенням температури. Залежність швидкості реакції від температури виражають **правилом Вант-Гоффа** (1884).

*З підвищенням температури на кожні 10 °С швидкості гомогенної реакції збільшується в 2—4 рази.*

Правило Вант-Гоффа виражають співвідношенням:

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

де  $V_{t_1}$  та  $V_{t_2}$  — швидкості реакцій відповідно при початковій та кінцевій температурах;  $\gamma$  — температурний коефіцієнт швидкості реакції, що показує, у скільки разів зростає швидкість даної реакції.

Оскільки концентрація не залежить від температури, то вплив нагрівання на швидкість реакції в основному визначається збільшенням константи швидкості  $k$ . У зв'язку з цим залежність швидкості реакції від температури виражають через відношення константи швидкості (при  $t^\circ + 10^\circ$ ) до константи швидкості тієї ж реакції при  $t^\circ$ :

$$\gamma = \frac{k(t^\circ + 10^\circ)}{kt^\circ}.$$

Таке обчислення, проведене для реакції  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ , при зміні температури від 283 °С ( $k = 0,000113$ ) до 508 °С ( $k = 3,58$ ), показує зростання швидкості приблизно у 30 000 разів.

Залежність константи швидкості реакції від температури більш точно виражає **рівняння Арреніуса** (1889):

$$k = Ze^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}},$$

де  $Z$  — загальне число зіткнень між молекулами в секунду;  $T$  — температура;  $k$  — константа;  $R$  — газова стала (8,314 Дж/(моль·К));  $e$  — основа натуральних логарифмів (2,718);  $E_{\text{акт}}$  — енергія активації, кДж/моль. Оскільки в рівнянні Арреніуса температура входить до показника ступеня, то швидкість хімічної реакції дуже чутлива до зміни температури.

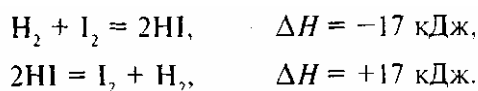
*В організмі людини відбувається одночасно велика кількість хімічних реакцій. Підвищення температури прискорює більшість з них. Коли людина хворіє, в її організмі прискорюються реакції, які сприяють переборюванню джерела хвороби. Тобто*

підвищена температура є захисною функцією організму. Великий вплив температури на швидкість хімічної реакції знаходить своє пояснення в теорії активації.

### Енергія активації

Для здійснення хімічної реакції необхідне зіткнення реагуючих частинок, при якому стає можливим перерозподіл електронної густини та виникнення нових зв'язків. Однак далеко не кожне зіткнення призводить до хімічної взаємодії. Результативними є зіткнення між частинками, які мають деякий надлишок енергії. Такі **частинки** називають **активними**. Надлишкову енергію, яка необхідна для подолання сил відштовхування (енергетичного бар'єру), що виникають між електронними оболонками реагуючих частинок, називають **енергією активації**, її визначають експериментально та виражають у кДж/моль.

З підвищенням температури енергія системи зростає, відповідно зростає і число активних частинок. Угруповання активних частинок (активовані комплекси) приймають участь у перерозподілі хімічних зв'язків. Вони менш стійкі, ніж вихідні речовини або продукти реакції. Таким чином, при хімічному перетворенні перехід системи з енергетичного стану  $\Sigma\Delta H_{\text{вих}}$  у стан  $\Sigma\Delta H_{\text{прод}}$ , здійснюється через енергетичний бар'єр. Енергетичні схеми перебігу реакцій:



наведені на рисунку, де по осі ординат відкладена потенціальна енергія системи, а ось абсцис є координатою реакції, яка характеризує зміни у між'ядерних відстанях.

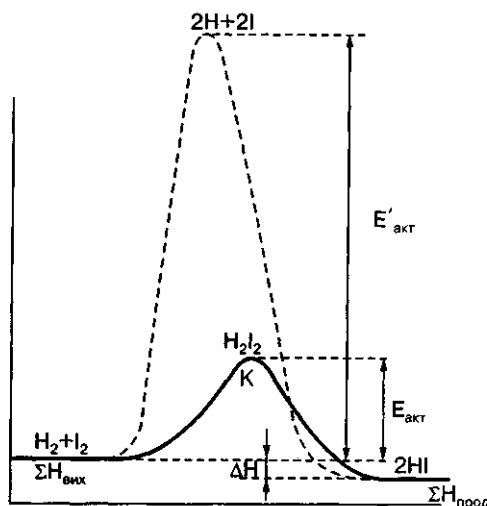


Рис. Енергетична схема перебігу реакції  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$  при 600—800 К

Якщо реакція екзотермічна, то загальний запас енергії продуктів реакції менший, ніж вихідних речовин. Відповідно, внаслідок такої реакції система переходить на нижчий енергетичний рівень. Різниця початкового та кінцевого енергетичних станів системи ( $\Sigma\Delta H_{\text{вих}} - \Sigma\Delta H_{\text{прод}}$ ) складає тепловий ефект реакції. Рівень  $K$  визначає той найменший запас енергії, яким повинні характеризуватися молекули, щоб їх зіткнення могли призводити до хімічної взаємодії. Різниця між цим та вихідним рівнями енергії є енергією активації реакції.



Таким чином, схема перебігу реакції між воднем та йодом, приведена вище, має вигляд: вихідні речовини — проміжна сполука — кінцеві продукти. Активні молекули  $\text{H}_2$  та  $\text{I}_2$  при зіткненні об'єднуються в активований комплекс  $\text{H}_2\dots\text{I}_2$ , в якому водночас з розривом зв'язків  $\text{H}—\text{H}$  та  $\text{I}—\text{I}$  утворюються зв'язки  $\text{H}—\text{I}$ .

Внаслідок утворення активованого комплексу енергія активації реакції (168 кДж/моль) виявляється значно меншою, ніж енергія, яка необхідна для повного розриву зв'язків  $\text{H}—\text{H}$  та  $\text{I}—\text{I}$ . Тому для здійснення більшості реакцій кожна пара частинок повинна пройти через конфігурацію, проміжну між вихідною та кінцевою. Таку конфігурацію називають **активованим комплексом**, а енергію, яка необхідна для перетворення реагуючих частинок у стан активованого комплексу,— **енергією активації**.

**Величина енергії активації залежить від природи реагуючих речовин**, тому кожна хімічна реакція характеризується своїм значенням  $E_{\text{акт}}$ . У відповідності з рівнянням Арреніуса, чим більша  $E_{\text{акт}}$ , тим важче перебіг реакції і тим значніше вплив температури на її швидкість.

Так, реакції між валентнонасиченими молекулами (прості реакції) потребують високої енергії активації (150 — 450 кДж/моль). Це означає, що більша частина зіткнень взаємодіючих частинок не призводить до перебігу хімічної реакції. Швидкість подібних реакцій досить мала, тому реакції між валентнонасиченими молекулами трапляються рідко. Навпаки, незначна енергія активації реакції свідчить про те, що більша частина зіткнень між частинками реагуючих речовин призводить до хімічної

взаємодії.

Такі реакції перебігають практично миттєво. Прикладом реакцій з малою величиною енергії активації можуть бути реакції між іонами протилежного знаку ( $0 — 80$  кДж/моль) або між вільними радикалами ( $0 — 40$  кДж/моль).

Зменшити енергію активації системи можна іншими шляхами: дією випромінювання (ультрафіолетового, рентгенівського,  $\gamma$ -випромінювання) або електричним розрядом.

### Радикальні реакції

Радикальні реакції перебігають через проміжне утворення вільних радикалів та атомів. Вільними радикалами є частинки, які характеризуються наявністю неспарених електронів, їх можна уявити як уламки молекул. Наприклад,  $\text{OH}\bullet$  — уламок від  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_2\bullet$  — уламок від  $\text{NH}_3$ . Вільними радикалами можуть бути вільні атоми ( $\text{H}\bullet$ ,  $\text{Cl}\bullet$ ,  $\text{Br}\bullet$ ), а також молекули  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ .

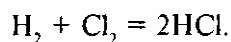
Вільні радикали надзвичайно реакційноздатні. Реакції між радикалами перебігають за ланцюговим механізмом.

### Ланцюгові реакції

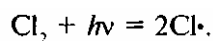
Ланцюгові реакції характеризуються появою в системі активованої частинки (радикала), яка зумовлює послідовну взаємодію великої кількості реагуючих речовин.

Утворення вільних радикалів відбувається при нагріванні, освітленні, під дією ядерного випромінювання, при електричному розряді.

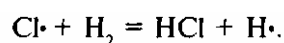
Прикладом ланцюгової реакції є реакція взаємодії водню та хлору з утворенням хлороводню:



Ланцюгові реакції складаються з трьох стадій: зародження, розвиток і обрив ланцюга. Реакція взаємодії водню з хлором спричиняється дією світла. Спочатку під дією кванту світла  $h\nu$  молекула  $\text{Cl}_2$  розпадається на атоми хлору (зародження ланцюга):

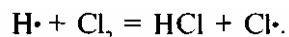


Утворені атоми хлору легко взаємодіють з молекулами водню:

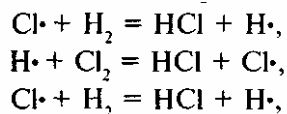


Атом водню, в свою чергу, легко взаємодіє з молекулою хлору:

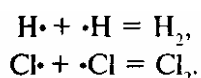




Потім елементарні акти реакції повторюються, формується ряд процесів, які чергуються — ланцюг реакцій (розвиток ланцюга):



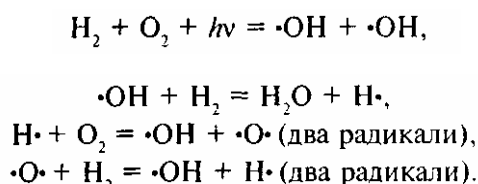
Доведено, що поглинання одного кванта світла призводить до утворення близько 100 000 молекул HCl. Закінчується ланцюг реакцій обривом ланцюга, тобто зіткненням двох вільних радикалів:



Обрив ланцюга відбувається також у випадку, коли радикали взаємодіють з будь-якими домішками або зітворюються з стінками посудини. Таким чином, швидкість ланцюгової реакції залежить від форми посудини та наявності домішок.

Утворення хлороводню належить до типу нерозгалужених ланцюгових реакцій.

Другим типом ланцюгових реакцій є розгалужені ланцюгові реакції, внаслідок яких взаємодія вільного радикала з молекулою вихідної речовини призводить до утворення двох або більше вільних радикалів. Один з них продовжує ланцюг, а інші починають нові. До розгалужених ланцюгових реакцій належить реакція окиснення водню киснем з утворенням води. У суміші водню з киснем при нагріванні чи електричному розряді починається реакція:



потім ланцюг розгалужується:

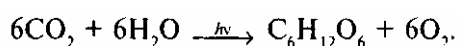
Радикали, які утворюються в двох перших реакціях, забезпечують розвиток нерозгалуженого ланцюга. Атом кисню, який має два неспарених електрони, утворює два додаткових ланцюги радикалами  $\cdot\text{OH}$  і  $\cdot\text{O}$  або  $\cdot\text{OH}$  і  $\cdot\text{H}$ , які починають розгалуження. Таке швидке утворення радикалів може призвести до вибуху.

Ланцюгові реакції досить поширені. За ланцюговим механізмом перебігають більшість реакцій окиснення вуглеводнів, процеси полімеризації, реакції одержання альдегідів, спиртів, кислот тощо. Велику роль ланцюгові реакції відіграють у біологічних процесах. Сучасну теорію ланцюгових реакцій розробили М. М. Семенов та С. Н. Хіншельвуд.

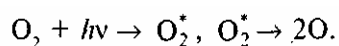
## Фотохімічні реакції

Хімічні реакції, зумовленні поглинанням реагуючими речовинами світлової енергії, називають **фотохімічними**.

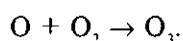
Прикладом фотохімічних реакцій є наведена раніше реакція синтезу хлороводню з водню та хлору; бромід срібла на світлі розкладається з виділенням металічного срібла, що широко використовується у фотографії; синтез рослинами складних органічних речовин в процесі їх життєдіяльності (фотосинтез); процес знебарвлення речовин під дією сонячного світла внаслідок руйнування молекул барвників тощо. Одна з найважливіших фотохімічних реакцій — фотосинтез. У зеленому листі рослин під дією сонячної енергії перебігає ряд процесів, вихідним матеріалом для яких є  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  та мінеральні солі. Кінцевими продуктами синтезу є крохмаль, клітковина, білки, жири та інші складні органічні сполуки. Каталізатором процесу фотосинтезу є найважливіший природний каталізатор — хлорофіл. Процес Фотосинтезу глюкози зображують схемою:



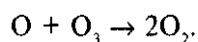
Фотохімічною реакцією є реакція утворення озону з кисню. Під дією короткохвильового ультрафіолетового випромінювання утворюються збуджені молекули кисню  $\text{O}^*$ , які дисоціюють на атоми:



Ці атоми вступають у вторинну реакцію з киснем з утворенням озону:

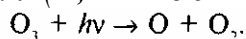


Такі процеси відбуваються у верхніх шарах атмосфери під дією випромінювання сонця. Внаслідок поглинання одного фотона утворюються дві молекули озону. Водночас молекули озону, внаслідок фотохімічної реакції, можуть з'єднуватися з атомами кисню:



Реакції фотохімічного утворення та розкладу озону призводять до фотохімічної рівноваги, завдяки якій в опроміненому кисні підтримується невелика концентрація озону. Шар земної атмосфери, в якому знаходиться більша частина утвореного озону, лежить приблизно в 24 кілометрах від поверхні землі, його називають озоновим шаром.

Геофізичне та біологічне значення озонового шару визначають здатністю озону поглинати ультрафіолетове випромінювання ( $A$ , — 250 — 260 нм) та не пропускати його до земної поверхні:



## Каталіз

Зміну швидкості хімічної реакції у присутності додаткових речовин — каталізаторів, називають **каталізом**.

**Каталізатори** — це речовини, які змінюють швидкість хімічної реакції, але самі внаслідок реакції залишаються незмінними.

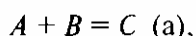
Каталізатори частіше за все прискорюють реакцію. У цьому випадку каталіз називають **позитивним**. Каталізатори, які уповільнюють хід хімічного процесу, називають **інгібіторами** (каталіз **негативний**).

Каталіз може бути **гомогенним** та **гетерогенним**. У першому випадку реагуючі речовини та каталізатор знаходяться в одній фазі (газ, розчин), у другому — в різних (тверда речовина у розчині або газі).

Для каталізаторів характерна специфічність дії: кожний каталізатор здатний впливати не на будь-яку реакцію, а лише на певну, або на групу реакцій, схожих за механізмом.

*Механізм гомогенного каталізу пояснюють теорією проміжних сполук. Згідно з цією теорією каталізатор взаємодіє з однією із вихідних речовин, утворюючи нестійку хімічну сполуку, яка енергійно взаємодіє з іншою вихідною речовиною реакційної суміші, а каталізатор відновлюється до початкового стану.*

*Так, хімічний процес, який можна схематично зобразити півнянням:*



*перебігає повільно (а). Під впливом каталізатора  $K$  він поділяється на дві стадії:  $A + K = AK$  перебігає швидко (б),  $AK + B = AB + K$  перебігає швидко (в).  $AK$  — проміжна сполука. Швидкість реакції стадій (б) і (в) у багато разів більша за швидкість процесу (а), оскільки кожна з цих стадій характеризується меншою енергією активації, ніж для процесу (а).*

*Енергетична діаграма перебігу реакції при відсутності (крива 1) та наявності каталізатора (крива 2) наведена на рисунку. Величина  $\Delta E_{кат}$  вказує на зниження енергії активації хімічної реакції під впливом каталізатора.*

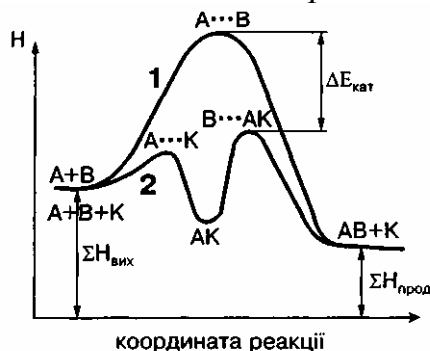


Рис. Енергетична схема перебігу реакції при відсутності та наявності каталізатора

**Прикладом гомогенного каталізу** є гомогенна реакція окиснення  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  киснем у присутності каталізатора — оксиду азоту(II). *Процеси гомогенного каталізу особливо важливі у біохімічних процесах, отже життєдіяльність будь-яких організмів залежить від швидкості переробки продуктів харчування в речовини, які необхідні для розвитку та функціонування організмів.* Біологічні каталізатори називають **ферментами**. Ферменти є речовинами білкового походження. Деякі з них складаються з одного компонента (пепсин, трипсин). Більшість ферментів мають складну будову. Ферменти — це іоноорганічні сполуки. Активними каталітичними центрами в них є іони d-елементів ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ) або полярні групи ( $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{OH}^-$  тощо).

*Основними особливостями ферментів є винятково висока каталітична активність та хімічна специфічність.* Наприклад, окиснювально-відновні реакції в організмі людини та тварин за участю ферментів, які містять іони заліза(II), перебігають у десятки тисяч разів швидше, ніж шляхом неорганічного каталізу. В останньому випадку для цього знадобилося б 10 тонн заліза, у той час як загальний його вміст в організмі людини складає 3—4 грами. Кожний фермент прискорює перебіг одного процесу: пепсин (міститься у шлунку) каталізує розщеплення білків на амінокислоти; амілаза (міститься у слині) — перетворення крохмалю на цукор; уреаза — спричиняє каталітичне розщеплення сечовини на  $\text{CO}_2$  та  $\text{NH}_3$ .

**У разі гетерогенного каталізу** реакційна суміш і каталізатор утворюють дві фази. Як правило, каталізатор — тверда речовина, а реагуючі речовини — гази або рідини. Гетерогенні каталітичні реакції відбуваються **на поверхні каталізатора**. При цьому дуже велике значення має поверхня зіткнення реакційної суміші з каталізатором. Тому тверді каталізатори звичайно використовують у подрібненому стані, щоб площа зіткнення між ними і реагуючими речовинами була найбільшою. У неорганічному гетерогенному каталізі каталізаторами є губчата або подрібнена платина, солі міді, нікелю, ртуті, оксиди ванадію(V), алюмінію, заліза(III).

*Теорія гетерогенного каталізу заснована на явищі адсорбції. Згідно з цією теорією поверхня каталізатора неоднорідна. Вона має активні центри, на яких адсорбуються реагуючі речовини. Результатом цього є збільшення їх концентрації на даній ділянці поверхні каталізатора, що призводить до збільшення швидкості реакції. Але цим не обмежується дія каталізаторів. Силіве поля активних центрів послаблюють зв'язки між атомами адсорбованих молекул. Таким чином, полегшується реакція з іншою*

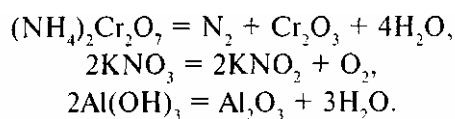
реагуючою частинкою. Наприклад, молекули водню, які адсорбовані на платині, дисоціюють на окремі атоми, що мають неспарений електрон і визначаються високою хімічною активністю.

Прискорююча дія каталізатора в гетерогенному каталізі, як і в гомогенному, пов'язана з тим, що реагуючі речовини утворюють проміжні сполуки, що зумовлює зниження енергії активації.

Гетерогенний каталіз широко застосовується у хімічній промисловості в таких процесах, як синтез аміаку, виробництво сірчаної та азотної кислот, одержання етилену, формальдегіду, синтетичного каучуку в реакціях крекінгу, гідрогенізації.

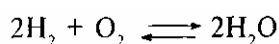
### Хімічна рівновага

Хімічні реакції бувають оборотні та необоротні. Необоротні реакції перебігають тільки в одному напрямку та проходять практично до кінця. Прикладом необоротних реакцій є реакції термічного розкладу дихромату амонію, нітрату калію, гідроксиду алюмінію:



Кінцеві продукти цих реакцій неможливо сполучити між собою, щоб отримати вихідні речовини.

Оборотні реакції одночасно перебігають у двох взаємно протилежних напрямках і не проходять до кінця. Наприклад, реакція:



при температурі декілька сотень градусів практично необоротна, тобто реакція відбувається з утворенням води ( $V_2 = 0$ ). В цьому випадку повністю витрачаються водень і кисень. Але при 2000 °C починає відбуватися зворотна реакція — водяна пара помітно розкладається на водень та кисень. Оборотність процесу призводить до того, що швидкість прямої реакції, завдяки витраті водню та кисню, зменшується. Швидкість зворотної реакції (розкладання води) навпаки, збільшується. Через деякий час швидкість прямої реакції ( $V_1$ ) стане рівною зворотній ( $V_2$ ). Такий стан називають рухомою або динамічною **хімічною рівновагою**. За одиницю часу утворюється така кількість молекул води, яка розкладається на молекули водню та кисню.

У стані рівноваги концентрації вихідних речовин та продуктів реакції за даних умов залишаються незмінними. Такі концентрації називають рівноважними, їх

позначають не символом  $C$ , а формулою реагенту в квадратних дужках.

Кількісною характеристикою хімічної рівноваги є константа рівноваги  $K$ . Для реакції:



згідно з законом діяння мас, швидкість прямої  $V_1$  та зворотної  $V_2$  реакцій виражають рівняннями:

$$\begin{aligned} V_1 &= k[A]^a[B]^b, \\ V_2 &= k_1[C]^c[D]^d. \end{aligned}$$

У стані рівноваги швидкості прямої та зворотної реакцій однакові, тобто  $V_1 = V_2$ , отже можна прирівняти і праві частини рівняння:

$$\begin{aligned} k[A]^a[B]^b &= k_1[C]^c[D]^d \\ &\text{або} \\ \frac{k_1}{k} &= \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}. \end{aligned}$$

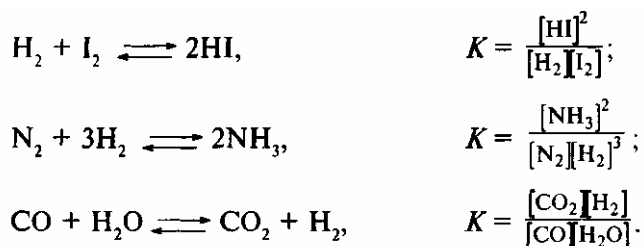
Відношення констант швидкості прямої та зворотної реакцій також є константою, її називають **константою рівноваги** даної реакції і позначають  $K$ .

$$\begin{aligned} K &= \frac{k}{k_1}, \text{ тоді} \\ K &= \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}, \end{aligned}$$

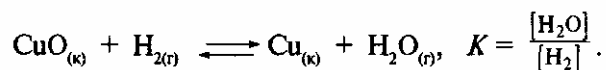
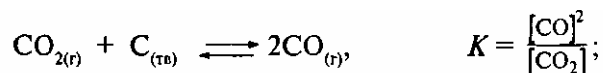
де  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$ ,  $[D]$  — рівноважні концентрації речовин  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ;  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  — показники степені, які чисельно дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції.

*Права частина рівняння складається з рівноважних концентрацій, а ліва — з постійної за даної температури величини.*

*Кожна рухома хімічна рівновага характеризується своєю константою, яка не залежить від концентрації реагуючих речовин, оскільки величини  $k$  та  $k_1$ , відношенням яких вона є, від концентрації не залежать. Значення константи рівноваги знаходять на основі експериментальних даних або обчислюють. Вирази констант рівноваги деяких гомогенних реакцій наведені нижче:*



Для гетерогенних реакцій у вираз константи рівноваги, аналогічно виразу закону діяння мас, входять концентрації лише тих речовин, які перебувають у тазовій або рідкій фазах:



Величина константи рівноваги залежить від природи реагуючих речовин і температури. Константа рівноваги визначає глибину перебігу процесу в момент досягнення стану рівноваги. Чим більша величина  $K$ , тим повніше взаємодіють речовини. З константою рівноваги пов'язані більшість обчислень: рівноважних, вихідних концентрацій тощо.

Рівноважна система характеризується константою рівноваги та енергією Гіббса ( $\Delta G = 0$ ). Зв'язок між стандартною зміною енергії Гіббса та величиною константи хімічної рівноваги дає термодинаміка:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

Закон діяння мас для оборотних хімічних реакцій формують таким чином: **константа хімічної рівноваги прямо пропорційна добутку концентрацій продуктів реакції та зворотно пропорційна добутку концентрацій вихідних речовин. Концентрації записують у степені, яка дорівнює їх стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції.**

### Зміщення хімічної рівноваги. Принцип Ле Шательє

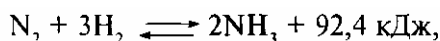
*Хімічна рівновага залишається постійною, доки не зміняться умови (концентрація, температура, а для газів — тиск), при яких вона існує. При зміні умов одна з протилежно напрямлених реакцій здатна прискорюватися більше, ніж інша, тому система виходить із стану рівноваги. Через деякий час встановлюється новий стан рівноваги, але вже при інших значеннях рівноважних концентрацій.* Перехід реакційної системи з одного стану рівноваги в інший називають **зміщенням хімічної рівноваги**.

Зміщення хімічної рівноваги в будь-який бік при зміні зовнішніх умов визначають за **принципом Ле Шательє**: якщо на систему, яка перебуває у стані рівноваги, спричинити будь-яку зовнішню дію, то, внаслідок перебігу в ній процесів, рівновага зміститься у тому напрямку, який сприяє зменшенню спричиненої дії.

Важливими умовами, які визначають стан хімічної рівноваги, є концентрація реагуючих речовин, температура та тиск (у випадку газоподібних систем).

**1. Вплив концентрації** на зміщення хімічної рівноваги. *Константа хімічної рівноваги зв'язує концентрації всіх речовин, які приймають участь у реакції. Зміна концентрації будь-якого з них призводить до зміни концентрації всіх інших речовин.*

*Якщо до рівноважної системи реакції синтезу аміаку*



*ввести додаткову кількість водню, то внаслідок його взаємодії з азотом утворюється додаткова кількість аміаку. Через деякий час знову встановиться стан хімічної рівноваги, при цьому концентрація аміаку стане вищою, а концентрація азоту нижчою, ніж до додавання водню. До зворотного результату (зростанню концентрацій азоту та водню) призводить збільшення концентрації аміаку. Отже збільшення концентрації речовин прискорює ту реакцію, яка використовує ці речовини: додавання в систему однієї з вихідних речовин спричиняє зміщення рівноваги праворуч, а додавання продуктів реакції — ліворуч.*

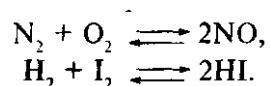
**2. Вплив тиску** на зміщення хімічної рівноваги. *Тиск може чинити помітний вплив на газові системи, оскільки із збільшенням тиску зростає концентрація компонентів системи. Реакції, що супроводжуються зменшенням об'єму, легше проходять при підвищеному тиску. Згідно з принципом Ле Шательє, підвищення тиску зумовлює зміщення хімічної рівноваги в напрямку процесу, який супроводжується зменшенням об'єму, а зниження тиску викликає зміщення рівноваги у протилежний бік. Для реакції утворення аміаку підвищення тиску вдвічі (при сталій температурі) зумовить зменшення об'ємів вдвічі, що в свою чергу приведе до збільшення концентрацій реагуючих речовин також вдвічі:  $2[\text{H}_2]$ ,  $2[\text{N}_2]$  та  $2[\text{NH}_3]$ . Швидкості прямої та зворотної реакцій Дорівнюють:*

$$\begin{aligned} V_1 &= k[2\text{N}_2][2\text{H}_2]^3 = 16k[\text{N}_2][\text{H}_2]^3 = 16V_1, \\ V_2 &= k_1[2\text{NH}_3]^2 = 4k_1[\text{NH}_3]^2 = 4V_2. \end{aligned}$$

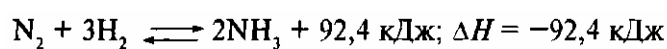
*Таким чином, збільшення тиску вдвічі призведе до збільшення швидкості прямої реакції у 16 разів, а зворотної у 4 рази, тобто пряма реакція переважатиме над зворотною. Хімічна рівновага порушиться. Встановиться вона лише після того, як зрівняються швидкості прямої та зворотної реакцій.*



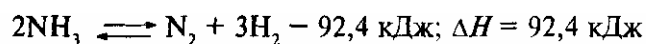
У відповідності з принципом Ле Шательє, **при збільшенні тиску** рівновага зміщується в бік реакції, яка відбувається зі зменшенням числа молекул газу. **Зменшення тиску** сприяє реакції, яка призводить до збільшення кількості молекул газу. Якщо реакції відбуваються без зміни числа молекул газу, то зовнішній тиск не впливає на зміщення її рівноваги. Прикладом таких реакцій є реакції:



**3. Вплив температури** на хімічну рівновагу пов'язаний з тим, що екзотермічна та ендотермічна реакції неоднаково чутливі до температури. Так, реакція синтезу аміаку — екзотермічна:



а зворотна реакція — ендотермічна:



*Швидкість ендотермічної реакції, яка потребує 92,4 кДж тепла, збільшиться при підвищенні температури більше, ніж екзотермічної. Тому підвищення температури підсилить розпад аміаку, і рівновага зміститься ліворуч. Навпаки, зниження температури змістить рівновагу праворуч. Таким чином, підвищення температури зміщує рівновагу в бік ендотермічної реакції, а зниження — в бік екзотермічної реакції.*

Слід зазначити, що каталізатори прискорюють як пряму, так і зворотну реакції, тому вони не виводять систему із стану хімічної рівноваги.

Оборотність хімічного процесу — явище небажане, оскільки зменшується вихід кінцевих продуктів. Тому зміщення рівноваги має важливе значення у хімічній практиці. Отже для будь-якого хімічного процесу можна підібрати такі умови, при яких забезпечується високий показник виходу продуктів реакції.